

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-077846**  
 (43)Date of publication of application : **25.03.1997**

(51)Int.CI. **C08G 59/20**  
**H01L 23/29**  
**H01L 23/31**

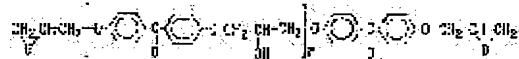
(21)Application number : **08-015325** (71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**  
 (22)Date of filing : **31.01.1996** (72)Inventor : **NAKAMURA SHUJI**  
**EBARA TOSHIHARU**

## **(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR-SEALING MATERIAL**

### **(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition giving cured products excellent in heat resistance and toughness and useful as a semiconductor-sealing material by compounding an epoxy resin having a specific structure, a curing agent and, if necessary, a curing accelerator.

**SOLUTION:** This composition comprises (A) an epoxy resin produced by the reaction of 4,4'-dihydroxybenzophenone with an epichlorohydrin, preferably an epoxy resin of the formula (n is 0–10), (B) a curing agent (e.g. an aliphatic amine, aromatic amine or acid anhydride curing agent) as essential components and, if necessary, (C) a curing accelerator, and (D) a filler. The epoxy equivalent of the component A is preferably 163–350, especially preferably 163–300. The reaction for obtaining the component A is preferably performed e.g. by epoxidizing 1mol of 4,4'-dihydroxybenzophenone with 1.4–20mol of epichlorohydrin in the presence of a base at 20–120° C for 2–7hr.



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **05.02.1996**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **2713281**

[Date of registration] **31.10.1997**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 31.10.2001

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-77846

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 59/20  
H 0 1 L 23/29  
23/31

識別記号 NHQ

庁内整理番号

F I  
C 0 8 G 59/20

H 0 1 L 23/30

技術表示箇所  
NHQ  
R

審査請求 有 請求項の数 5 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-15325  
(62)分割の表示 特願平1-19834の分割  
(22)出願日 平成1年(1989)1月31日

(71)出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(72)発明者 中村 修二  
千葉県市原市辰巳台東4の4  
(72)発明者 江原 俊治  
千葉県千葉市あゆみ野5-74-3  
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物

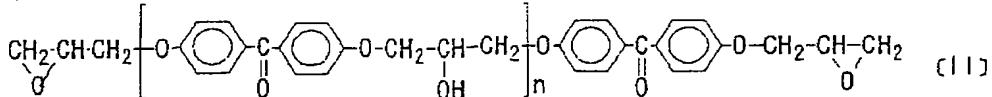
(57)【要約】

【課題】 韌性と耐熱性とを兼備した半導体封止材料を提供する。

【解決手段】 ジヒドロキシベンゾフェノンとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分として含有。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンとエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分として含有することを特徴とする半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物。



[nは0～10を表わす。]

【請求項3】 エポキシ樹脂のエポキシ当量が163～350である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 組成物の全エポキシ樹脂成分のエポキシ当量が163～350である請求項1、2または3記載の組成物。

【請求項5】 更に、充填剤を配合したものである請求項1～4の何れか1つに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

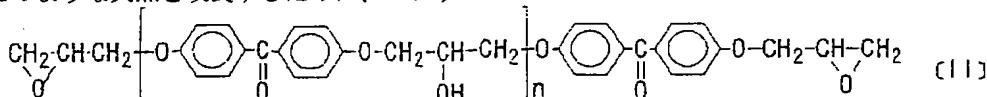
【発明の属する技術分野】本発明は新規にして有用なる半導体封止材用エポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳細には、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂を用いた耐熱性と韌性に優れる半導体封止材料を提供する為の組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などの優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料および半導体封止材料など幅広い分野に使用されている。

【0003】最も汎用的なエポキシ樹脂は、ビスフェノールAにエピクロルヒドリンを反応させて得られる液状および固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、これらは韌性に優れる硬化物を与えるが、1分子あたりのグリシジル基が2個より多くないために架橋密度が低く、耐熱性に劣る硬化物になる傾向にある。

【0004】このような欠点を改良するために、いわゆ

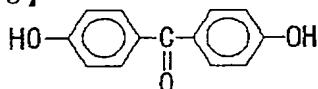


【0009】 [nは0～10を表わす。]

【0010】本発明で用いるエポキシ樹脂は、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、即ち、構造式(I)

## 【0011】

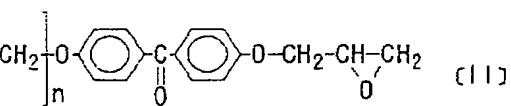
## 【化3】



[I]

【請求項2】 下記、一般式[II]で示されるエポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分として含有することを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

## 【化1】



10 る多官能エポキシ樹脂であるノボラック型エポキシ樹脂などが使用されているが、これらの場合確かに耐熱性は向上するものの、韌性が低いという欠点を有している

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこでビスフェノールA型エポキシ樹脂の韌性とノボラック型エポキシ樹脂の耐熱性を兼ね備えたエポキシ樹脂の開発が望まれている。

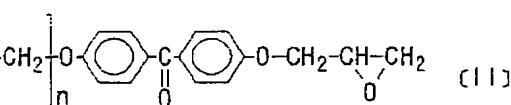
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等はこうした実状に鑑みて、ノボラック型エポキシ樹脂の様に強靭なエポキシ樹脂組成物を求めて銳意研究した結果、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンにエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂を必須の成分とし、かかるエポキシ樹脂成分に硬化剤と、さらに必要に応じて硬化促進剤とを配合せしめてなる組成物が、前述されたごとき特性を兼ね備えたものであることを見いだして、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンとエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分として含有することを特徴とする半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物、および、下記、一般式[II]で示されるエポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分として含有することを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

## 【0008】

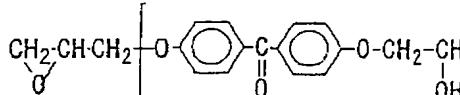
## 【化2】



【0012】で示される化合物に塩基の存在下エピクロルヒドリンを反応せしめることにより容易に得られる。

【0013】この場合の反応条件は、従来より行われているエポキシ樹脂の製造条件と同じであり、特に制限されるものではない。例えば、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンの1モルに対し、エピクロルヒドリンを1.4～2.0モル添加し、塩基の存在下に20～120°Cで2～7時間エポキシ化を行うことができる。

【0014】エポキシ化の際に用いる塩基は、特に限定されるものではないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムが例示される。上記の様に得られるエポキシ樹脂は、特にその構造が特定されるものではないが、耐熱性の点からエポキシ当量が163～350であることが好ましく、特にエポキシ当



10

【0016】[nは0～10を表わす。]で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。ここにおいてもnが0～1.3の場合耐熱性が良好なものとなり、特にnが0～0.9の場合その効果が顕著なものとなる。

【0017】この様なエポキシ樹脂の分子量、エポキシ当量、軟化点の調節は、4, 4'ージヒドロキシベンゾフェノンのモル数に対するエピクロルヒドリンのモル数の過剰率を調節することによって行なうことができる。即ち、エピクロルヒドリンの過剰率を下げるにエポキシ樹脂の分子量が高くなり、韌性の高い硬化物を与えるようになり、逆に上げると分子量が低くなり、耐熱性の高い硬化物を与えるようになる傾向がある。ただし、一般的には過剰率が8倍を超えるとそれ以上耐熱性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂は得られにくくなるので、過剰率は10倍以下にすることが望ましい。

【0018】本発明の半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物は、4, 4'ーシドヒドロキシベンゾフェノンとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂と、硬化剤と必須の成分としているが、通常、これらの成分と充填剤と、更に必要に応じて硬化促進剤とを公知慣用の方法で混合せしめれば容易に目的とする半導体封止材料が得られる。

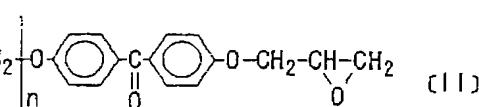
【0019】本発明に用いられる硬化剤は、特に限定されるものでなく、通常エポキシ樹脂の硬化剤として常用されている化合物はすべて使用することができ、ジエチレントリアミン、トリエテレンテトラミンなどの脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、ポリアミド樹脂およびこれらの変性物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤、多価フェノール類、ノボラック樹脂などのフェノール性水酸基を有する化合物、ジシアノジアミド、イミダゾール、BF3ーアミン錯体、グアニジン誘導体、などの潜在性硬化剤などが上げられる。

【0020】硬化剤の使用量は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂の一分子中に含まれるエポキシ基の数と、硬化剤中のアミノ基またはイミノ基、フェノール性水酸基などの活性水素基の数あるいは酸無水物基の数が当量付近となる量が一般的である。

量が163～300であることが耐熱性向上の効果が顕著なものとなる。また、得られるエポキシ樹脂の具体的な構造としては、以下の一般式 [II] 、

### 【0015】

#### 【化4】



10

【0021】上掲されたごとき各化合物を硬化剤として用いる際は、多くの場合さらに硬化促進剤を併用することが必要となるが、そうした場合にはジメチルベンジルアミンなどのごとき三級アミン類、イミダゾール類、または各種金属化合物などをはじめ、公知慣用の硬化促進剤ならすべて使用できることは勿論である。本発明の組成物には、さらに必要に応じて、公知慣用のエポキシ樹脂や充填剤、着色剤、離型剤、シランカップリング剤などの各種添加剤をも添加配合せしめることができ、またタール、ピッチ、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂なども併用することができる。

【0022】本発明の半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物は、耐熱性と韌性のいずれにも優れているので、樹脂封止電気電子部品を製造した場合の耐ハンダクラック性などの特性が著しく良好になる。

### 【0023】

【実施例】次に本発明を製造例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部は特に断りの無い限りすべて重量部であるものとする。

#### 【0024】製造例1

4, 4'ージヒドロキシベンゾフェノン214g(1モル)をエピクロルヒドリン740g(8モル)に溶解させた後、攪拌下80℃で20%NaOH水溶液440g(2.2モル)を5時間かけて滴下し、過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収して得られた生成物に、トルエン490gを加え均一に溶解させ、水160gを加えて水洗した後、油水分離し、油層から共沸蒸留により水を除いた後、濾過し、更にトルエンを溜去させて、エポキシ当量が180なるエポキシ樹脂(a)310gを得た。

#### 【0025】製造例2

エピクロルヒドリンの使用量を324g(3.5モル)に変更した以外は製造例1と同様にして、エポキシ当量が197なるエポキシ樹脂(b)305gを得た。

#### 【0026】製造例3

4, 4'ージヒドロキシベンゾフェノン214g(1モル)をエピクロルヒドリン231g(2.5モル)およびトルエン54gの混合物に溶解させた後、攪拌下80℃で20%NaOH水溶液440g(2.2モル)を5時間かけて滴下し、更に1時間反応させ、水層を棄却した後、過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収して得られ

30

40

50

た生成物に、ついでトルエン490gを加え均一に溶解させ、水160gを加えて水洗した後、油水分離し、油層から共沸蒸留により水を除いた後、濾過し、更にトルエンを溜去させて、エポキシ当量が208なるエポキシ樹脂(c)300gを得た。

**【0027】実施例1～3および比較例1～2**  
 エポキシ樹脂として製造例1～3で得られたエポキシ樹脂(a)～(c)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂EPICLON N-738(大日本インキ化学工業(株)、エポキシ当量180)またはビスフェノールA型エポキシ樹脂EPICLON 840(同社製、エポキシ当量185)、硬化剤としてEPICLON B-570(同社製、メチルテトラヒドロフタル酸無水物)、  
 表-1

硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾールを用い、エポキシ樹脂のエポキシ基1個に対して硬化剤の酸無水物が1個になるように表-1に示す組成で配合して、本発明および比較対照用のエポキシ樹脂組成物を得た。これらのエポキシ樹脂組成物を100°Cで2時間、ついで160°Cで2時間、更に180°Cで2時間の条件で硬化せしめて試験片とし、JIS K-6911に準拠して熱変形温度、曲げ強度、曲げ弾性率、引っ張り強度、引っ張り強度、引っ張り伸び率および煮沸吸収率を測定した。結果を表-1に示す。

**【0028】**

**【表1】**

項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
エポキシ樹脂(a) (部)	100	—	—	—	—
” (b) (部)	—	100	—	—	—
” (c) (部)	—	—	100	—	—
EPICLON N-738 (部)	—	—	—	100	—
EPICLON 840 (部)	—	—	—	—	100
硬化剤EPICLON B-570 (部)	92	84	80	92	90
2-エチル-4-メチルイミダゾール(部)	1	1	1	1	1
熱変形温度 (°C)	165	159	157	151	120
曲げ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	15.5	14.5	13.0	11.5	12.5
曲げ弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	361	355	348	326	328
引張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	9	8	8	6	8
引張り伸び率 (%)	5.5	5.8	6.2	1.5	4.5
煮沸吸収率					
1時間煮沸	0.12	0.12	0.13	0.12	0.10
3時間煮沸	0.19	0.20	0.21	0.24	0.19
5時間煮沸	0.29	0.30	0.31	0.34	0.27

**【0029】**

**【発明の効果】** 本発明によれば、従来のビスフェノールA型エポキシ樹脂硬化物の韌性とノボラック型エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を併有する硬化物を与えることがで  
 40

き、しかも耐熱性に関してはノボラック型エポキシ樹脂に比べて優れたものとなるので、韌性と耐熱性とを兼備した半導体封止硬化物を提供できる。